SCIENTIA
FORESTALIS

Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp.

Effect of CNC interaction with urea-formaldehyde adhesive in bonded joints of *Eucalyptus* sp.

Renato Augusto Pereira Damásio[1], Amélia Guimarães Carvalho[2], Fernando José Borges Gomes[3], Angélica de Cassia Oliveira Carneiro[4], Juliana Ceccato Ferreira[5] e Jorge Luiz Colodette[4]

Resumo

O objetivo desse estudo foi avaliar o potencial de utilização de celulose nanocristalina (CNC's) como agente de reforço ao adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. As CNC's foram adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído nas proporções de T0 (0%), T1 (2%), T2 (4%), T3 (6%) e T4 (8%). Para a colagem das juntas de madeira, utilizou-se gramatura de 200 g/m², um tempo de prensagem de 8 minutos, 10 kgf/cm² de pressão e temperatura de 150°C. A resistência ao cisalhamento foi determinada de acordo com a norma ASTM D 2339-98. As CNC's utilizadas nesse estudo foram caracterizadas utilizando técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e determinação de seu potencial zeta. As CNC's apresentaram uma forma cilíndrica com cerca de 85 nm de comprimento e 10 nm de largura com um potencial zeta de -56,96 mV. A viscosidade dos adesivos aumentou significativamente a medida se adicionou os nanocristais de celulose. A adição de CNC's não alterou o pH, *gel time* e do teor de sólidos dos adesivos, tendo valores médios de 7,3 ± 0,5; 165 segundos e 66% respectivamente. Verificou-se que a adição de CNC's aumentou a resistência ao cisalhamento dos adesivos, nos ensaios à seco e à umido. Desse modo, as CNC's se caracterizam como agentes eficazes de reforço, devido a criação de ligações de hidrogênio entre a interface madeira-adesivo e adesivo-CNC's. E sua aplicação como aditivo é recomendada a fim de melhorar a resistência ao cisalhamento do adesivo ureia-formaldeído, assim como melhorar sua resistência à umidade.

Palavras-chave: nanocristais de celulose, adesão, resistência ao cisalhamento.

Abstract

The aim of this study was to evaluate the potential use of cellulose nanocrystals (CNC) as a reinforcing agent in urea-formaldehyde adhesive for bonded joints of *Eucalyptus* sp. The CNCs were added to the urea-formaldehyde adhesive in the proportions T0 (0%), T1 (2%), T2 (4%), T3 (6%) and T4 (8%). For bonding 200 g.m^{-2} amount of adhesive was used, 8 minutes for bonding time, 10 kgf.cm-² of pressure, and 150°C for adhesive curing temperature. CNC's used in this study were characterized by using transmission electron microscopy techniques (TEM), and zeta potential was measured. The shear strength was determined according to ASTM D 2339-98 standard. The CNC had a cylindrical feature and were about 85 nm long and 10 nm wide with a zeta potential of -56.96 mV. The viscosity of the adhesives was significantly increased by the addition of cellulose nanocrystals. However the addition of CNCs did not change the pH, the gel time and the solid content of the adhesives, for which values of 7.3 ± 0.5; 165 seconds and 66% respectively were found. The addition of CNCs increased the shear strength of the adhesive, both in dry and wet tests. Thus, the CNC's are characterized as effective reinforcing agents, due to the creation of hydrogen bonds between the wood-adhesive and adhesive-CNC's interface. Its application as an additive is recommended in order to improve the shear strength of the urea formaldehyde adhesive, as well as its resistance to moisture.

Keywords: cellulose nanocrystals; adhesion; shear strength.

[1]Mestre em Egenharia Florestal. UFV – Universidade Federal de Viçosa. Avenida Villa Lobos - Bairro Mangabeiras - 35700068 - Sete Lagoas, MG, Brasil. E-mail: rdamasio@klabin.com.br

[2]Professora Adjunta do Departamento de Ciência e Tecnologia da Madeira. UFU – Universidade Federal de Uberlândia / ICIAG – Instituto de Ciências Agrárias. Rua Acre, 1004 – Nossa Senhora das Graças, Uberlândia, MG, Brasil. E-mail: ameliagcarvalho@gmail.com

[3]Professor Adjunto do Departamento de Produtos Florestais. UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rodovia BR-465 - 23897000 - Seropédica, RJ, Brasil. E-mail: fjbgomes@yahoo.com.br

[4]Professor (a) associado (a) do Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Av. PH Rolfs – Campus Universitário - 36570000 - Viçosa, MG, Brasil. E-mail: cassiacarneiro1@gmail.com; colodett@ufv.br

[5]Doutoranda em Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Av. PH Rolfs – Campus Universitário - 36570000 - Viçosa, MG, Brasil. E-mail: cf.juliana@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

O polímero de celulose que constitui os nanocristais é formado por unidades de glicose que contém três grupos hidroxílicos livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações, sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra. Logo, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas e regiões amorfas desordenadas. As regiões cristalinas são resultadas da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultadas da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (HABIBI et al., 2007).

Os nanocristais de celulose são um tipo de nanocelulose que na última década se destacaram devido ao grande potencial de utilização, principalmente porque essas nanopartículas apresentam características consideradas únicas. Destacando-se o módulo de elasticidade dessa classe de nanocelulose, que possui sua estrutura fortemente cristalina, sendo comparado ao de materiais extremamente rígidos como, por exemplo, o aço. A utilização do potencial dessas nanopartículas pode proporcionar grandes ganhos, uma vez que além da rigidez, características como transparência e biodegradabilidade estão associadas à esse nanomaterial.

Considerando as características mecânicas dos nanocristais, uma aplicação a ser explorada como nova oportunidade de mercado é a sua utilização na formulação de adesivos para o setor de painéis de madeira reconstituída. Segundo Eichhorn et al. (2010) o adesivo ureia-formaldeído pertence a uma classe de adesivos para madeira de baixo preço, largamente utilizada, que são bem conhecidos pela sua fragilidade pronunciado e à sua tendência para desenvolver microfissuras que limita o seu desempenho mecânico. Além disso, o adesivo ureia-formaldeído é pouco resistentes à umidade devido à redução da relação molar ureia:formaldeído, deixando grupos livres da ureia que se ligam às moléculas de água (SELLERS, 1994).

Assim a possibilidade de utilizar CNC na formulação de adesivos pode ser uma forma de promover ganhos nas propriedades dos mesmos, pois a adesão entre componentes de madeira, bem como entre outros materiais, depende de uma série de parâmetros relacionados às características físico-químicas do adesivo e do material a ser colado, além dos parâmetros operacionais no processo de colagem, da forma geométrica e do tamanho das peças a serem coladas.

Os nanocristais de celulose possuem diversas vantagens quando comparados a outros nanomateriais como, por exemplo, facilidade no processo de formação e produção, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem e ainda as propriedades mecânicas comparadas com as de nanotubos de carbono e nanofibras inorgânicas (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). Assim, aliar o emprego desse bionanocompósito a adesivos químicos é uma alternativa adequada que apresenta viabilidade quanto as propriedades resultantes.

Logo, o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito da adição de CNC ao adesivo ureia-formaldeído como agente de reforço mecânico para aumentar a resistência mecânica de juntas de madeira colada. Ao adicionar CNC ao adesivo espera-se que ligações de hidrogênio entre os terminais –OH dos nanocristais promovam aumento na frequência e número de ligações de hidrogênio entre ureia-formaldeído-celulose nanocristalina (UF-CNC) e UF-CNC-madeira. Promovendo uma maior frequência de ligações de hidrogênio efetivas durante a polimerização do adesivo e permitindo ganhos em resistência.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo dos adesivos UF-CNC

Os CNC utilizados nesse estudo foram fornecidos pelo *United States Departament of Agriculture* (USDA) - *Forest Products Laboratory*, provenientes de polpa celulósica originada de um mix de espécies de coníferas.

Adesivos de ureia-formaldeído foram utilizados como meio de dispersão dos nanocristais de celulose. Foi adicionado CNC ao adesivo nas proporções de 0% (T0), 2% (T1), 4% (T2), 6% (T3), 8% (T4) em relação a gramatura utilizada. A massa de CNC utilizada em cada tratamento foi calculada com base em seu teor absolutamente seco.

Sci. For., Piracicaba, v. 45, n. 113, p. 169-176, mar. 2017
DOI: dx.doi.org/10.18671/scifor.v45n113.17

As CNC's foram adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído sob constante agitação durante um período de 5 minutos, e o adesivo aplicado sobre a madeira logo após seu preparo.

Caracterização dos adesivos UF-CNC

O tempo de gelatinização foi determinado com amostras de 1 g de adesivo, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro. Foi utilizado um bastão de vidro para agitação do adesivo, o conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 150°C e o tempo cronometrado a partir da imersão do tubo de ensaio na glicerina e o cronômetro desligado no momento em que a amostra entrou em estado de gel.

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D1084-97 (ASTM, 1997), utilizando 100 ml de adesivo em 5 repetições.

O teor de sólidos foi determinado ao evaporar a água dos adesivos preparados, até massa constante, a uma temperatura de 102 ± 0,5°C. Determinou-se também, o pH e a densidade dos adesivos.

Microscopia eletrônica de transmissão dos CNC (MET)

A observação da estrutura das nanoceluloses foi realizada utilizando microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss EM 109 a 80 kV.

Em *grids* de cobre de 300 mesh recobertas com Formvar (0,5 % em clorofórmio) foi depositado uma gota da suspensão de nanocristais preparada utilizando como meio de dispersão dos nanocristais a água. Sobre a *grid* contendo a suspensão de nanocristais de celulose foi gotejada solução de acetato de uranila 2% para permitir contrastação e a observação das nanoestruturas no microscópio eletrônico de transmissão.

Microscopia de força atômica dos CNC (MFA)

A topografia dos nanocristais de celulose foi estudada usando microscopia de força atômica (AFM, NT-MDT, Rússia). Imagens de AFM foram adquiridas em um modo contato intermitente em áreas aleatórias de 5×5 μm^2. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente (25°C).

Potencial zeta do CNC

O potencial zeta das nanoceluloses estudadas foi determinado pela técnica Dinamic Light Scattering (DSL) e pela medida da mobilidade eletroforética, utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern Instruments. Foram retiradas alíquotas de 3 ml de cada amostra dos CNC, em suspensão, as quais foram acondicionadas em cubeta de vidro a 20ºC.

Produção de juntas coladas e determinação da resistência ao cisalhamento

Foram utilizadas lâminas de eucalipto nas dimensões de 0,6x10x40 cm (espessura x largura x comprimento), destinadas à preparação das juntas coladas de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

As lâminas foram coladas aos pares utilizando o adesivo ureia-formaldeído e as combinações de UF-CNC. A gramatura do adesivo utilizada foi de 200 g/m^2 aplicado em face dupla.

Para cada tratamento, a referida porcentagem de CNC foi adicionada ao adesivo ureia-formaldeído comercial e o conjunto foi misturado por 5 minutos em batedeira, para homogeneização, e espalhado sobre as superfícies com auxílio de pincéis. As juntas coladas foram pré-prensadas a frio por 10 minutos e, em seguida, realizou-se a prensagem a quente em prensa hidráulica à 150°C a pressão de 10 kgf/cm^2, durante 8 minutos. Para cada um dos 5 tratamentos foram realizadas 3 repetições da produção de juntas coladas de madeira.

As juntas coladas foram acondicionadas em uma câmara de climatização a 20 ± 2°C de temperatura e 65 ± 3% de umidade relativa. Após a climatização, os corpos de prova foram confeccionados para posterior determinação da resistência ao cisalhamento de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998). A determinação do cisalhamento úmido, após 24 horas de imersão em água à 20 ± 3°C foi realizado de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT 2006).

Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos (adesivos UF-CNC) e três repetições, totalizando 15 unidades amostrais, para a etapa de caracterização física e química dos adesivos. Para os ensaios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas e porcentagem de falha na madeira foram utilizado os cinco tratamentos (adesivos UF-CNC) e quatro repetições, totalizando 20 unidades amostrais.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida os resultados foram submetidos à análise de variância, para verificação das diferenças existentes entre os adesivos avaliados. Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância. Para os resultados dos ensaios de resistência ao cisalhamento à seco e úmido realizou-se análise de regressão para estimativa de modelos que melhor representassem o comportamento da resistência em função da porcentagem de CNC misturado ao adesivo. A escolha se baseou no maior coeficiente de determinação (R^2) e teste F significativo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações dos CNC

Nas figuras 1 e 2 são apresentados as formas e dimensões das partículas de nanocristais de celulose respectivamente.

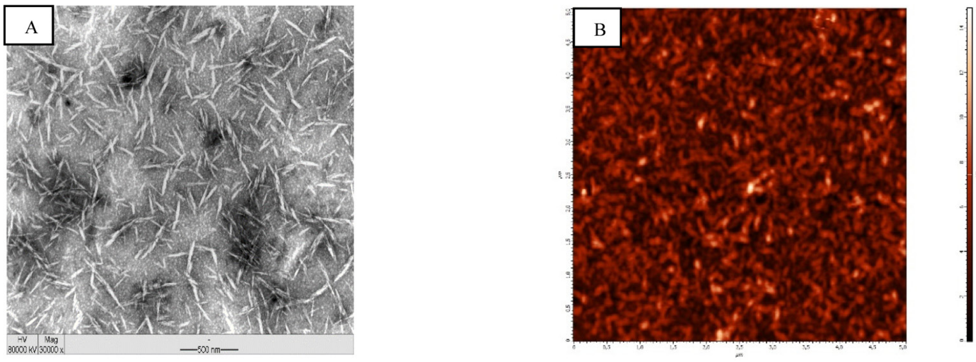


Figura 1. A) Micrografia eletrônica de transmissão dos CNC, aumento de 30000x; B) Micrografia de força atômica varredura de 5x5 μm².
Figure 1. A) Electron micrograph of transmission of CNC, magnification 30000x; B) Atomic force micrograph scan 5x5 μm².

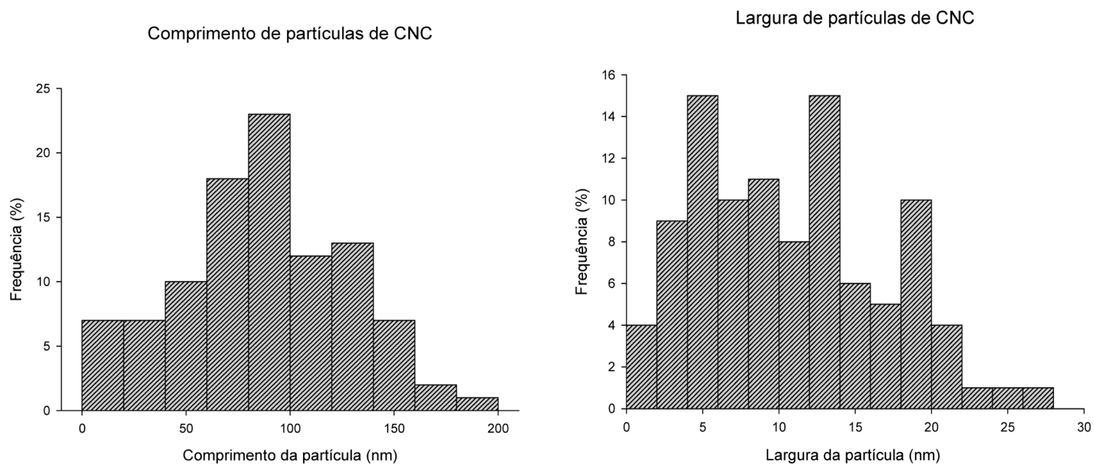


Figura 2. Distribuição das dimensões (comprimento e largura) das partículas de CNC.
Figure 2. Distribution of dimensions (length and width) found for CNC.

A análise das micrografias mostrou que o CNC possui diâmetro médio de 10,32 nm e comprimento médio de 85,48 nm conforme a distribuição das dimensões (Figura 2). De acordo com Cao et al. (2012) o método mais utilizado para a obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise com ácido forte, por meio da qual são obtidos nanocristais com comprimento variando de 100-200 nm

Sci. For., Piracicaba, v. 45, n. 113, p. 169-176, mar. 2017
DOI: dx.doi.org/10.18671/scifor.v45n113.17

e 20-40 nm de largura. Tais medidas são equivalentes ao apresentado por Klemm et al. (2011), com diâmetros de 5-70 nm e comprimento entre 100-250 nm.

A diferença entre os valores obtidos e o intervalo descrito na literatura se deve aos processos de extração e obtenção, também devido ao ácido utilizado para a hidrólise e consequente obtenção dos nanocristais. De modo geral, a região amorfa da molécula de celulose é mais suscetível ao ataque ácido que os domínios cristalinos, portanto mais suscetível a ação hidrolítica. Dessa forma os pequenos bastonetes cristalinos são isolados adquirindo forma cilíndrica devido sua estrutura morfológica original no polímero de celulose na parede da fibra.

A dimensão nanométrica (1-100 nm) da CNC resulta em elevada interação com o adesivo ureia--formaldeído a partir de pequenas porcentagens adicionadas, em virtude de sua elevada área superficial específica. E as vantagens da sua adição aos adesivos são decorrentes da melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas do novo adesivo obtido (HU et al., 2014). A alta cristalinidade e rigidez da CNC propiciam melhorias nas propriedades mecânicas dos painéis produzidos com adesivos à base de CNC (DUFRESNE, 2013).

O procedimento de hidrólise ácida realizado adiciona carga ao polímero de celulose a que as regiões cristalinas estão sendo isoladas. Assim a carga superficial dessas nanopartículas é alterada, o que pode ser avaliado por seu potencial zeta.

O potencial zeta é utilizado para estimar as cargas superficiais que causam repulsão entre as partículas, fazendo com que a suspensão seja mais estável em meio aquoso, não ocorrendo aglomerações (TEIXEIRA et al, 2010). Salienta que quanto mais negativo o valor do potencial zeta estimado, mais estáveis serão as partículas em solução aquosa, garantindo baixa taxa de sedimentação de partículas, sendo que as presenças de grupos sulfatos se mostram como os maiores responsáveis pela estabilidade das suspensões. De acordo com os resultados os nanocristais de celulose apresentam carga residual superficial de caráter aniônico de - 56,96 mV.

Propriedade dos adesivos UF-CNC

Na tabela 1 estão apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos.

Tabela 1. Valores médios de pH, teor de sólidos, densidade, gel time e viscosidade dos adesivos.
Table 1. Mean values of pH, solids content, density, viscosity and gel time the UF-CNC adhesives.

Tratamento	pH	Gel time (min)	Teor de Sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Densidade (g/cm³)
T0	7,39 a	2,75 a	65,40 a	2664 a	1,28 a
T1	7,52 a	2,75 a	65,90 a	2742 a	1,32 a
T2	7,47 a	2,75 a	66,07 a	3363 a	1,36 a
T3	7,68 a	2,75 a	66,25 a	5780 b	1,35 a
T4	7,80 a	2,75 a	66,70 a	10658 c	1,38 a

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade de erro.

No processo de colagem e interação entre o sistema madeira-adesivo-madeira é importante considerar o pH do adesivo como também da madeira, pois uma mudança no pH pode influenciar na solidificação da linha de cola. A adição dos nanocristais de celulose, não alterou o pH de forma significativa, os valores médios de pH dos adesivos preparados e utilizados nesse trabalho foram de 7,3 ± 0,5.

O tempo médio de gelatinização dos adesivos contendo nanocristais de celulose (UF-CNC) e para o adesivo ureia-formaldeído foi de 2 minutos e 45 segundos. Não houve efeito significativo da adição dos nanocristais ao adesivo ureia-formaldeído, não influenciando, a velocidade de polimerização dos adesivos à temperatura de 150°C.

O teor de sólidos corresponde à quantidade de sólidos suspensos contidos na solução adesiva. Observa-se que na medida em que os nanocristais foram adicionados, a densidade e os teores de sólido dos adesivos tiveram um pequeno aumento em relação ao tratamento testemunha.

A viscosidade dos adesivos aumentou significativamente a medida se adicionou os nanocristais de celulose. A característica dos adesivos com maior influência na qualidade de colagem da madeira é a viscosidade, sendo que, quanto maior a viscosidade, menor será a penetração do adesivo na estrutura capilar da madeira, formando assim, uma linha de cola mais espessa, podendo ocasionar insuficiência na interligação entre o sistema madeira-adesivo-madeira, prejudicando a colagem. Contrariamente, quanto menor a viscosidade maior será a penetração do adesivo e sua absorção pela madeira.

Resistência ao cisalhamento das juntas coladas

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentadas as relações entre a porcentagem de nanocelulose adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído e a resistência ao cisalhamento na linha de cola, para os ensaios a seco e a úmido, respectivamente.

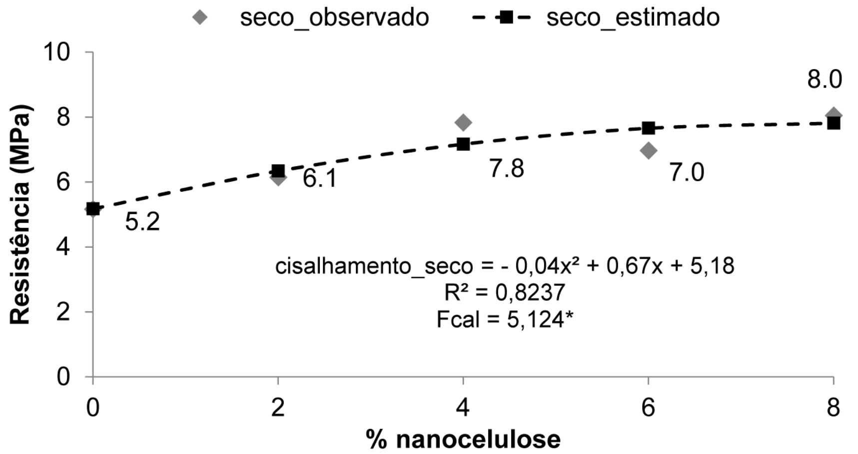


Figura 3. Resistência à seco de juntas coladas, com diferentes porcentagens de nanocelulose.
Figure 3. Shear strength of bonded joints of *Eucalyptus* sp. using adhesive UF and UF-CNC.

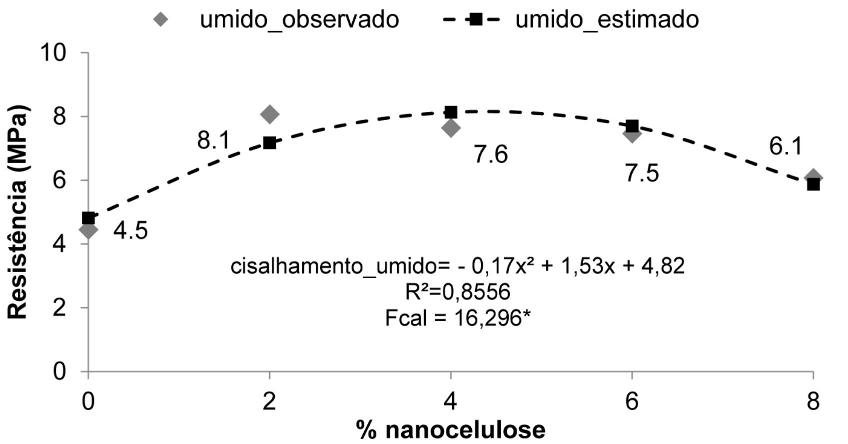


Figura 4. Resistência a úmido de juntas coladas, com diferentes porcentagens de nanocelulose.
Figure 4. Humid shear strength of bonded joints of *Eucalyptus* sp. using adhesive UF and UF-CNC.

O modelo de regressão quadrático foi o que melhor explicou o efeito da adição de CNC no adesivo ureia-formaldeído, na resistência ao cisalhamento das juntas coladas, tanto para os ensaios a seco e a úmido. As equações apresentaram F significativo e R^2 superiores a 82%.

A aplicação dos adesivos UF-CNC promoveu o aumento no número e na frequência das interações entre madeira-adesivo-madeira proporcionando um crescimento das tensões de ruptura que caracterizaram a maior resistência ao cisalhamento dos tratamentos T1, T2, T3 e T4 em relação a T0, tanto para os ensaios a seco como os ensaios a úmido. No ensaio a seco os valores foram semelhantes ao encontrado por Boa et al. (2014), ao avaliar a resistência ao cisalhamento de juntas coladas de *Eucalyptus* ssp. em duas classes de densidade (C1 com densidade abaixo de 0,65 g/cm³ e C2 com densidade acima de 0,65 g/cm³), encontrou resistências de 4,09 a 8,36 MPa para C2 e C1, respectivamente, com gramatura do adesivo ureia-formaldeído de 200 g/m².

Gonçalves et al. (2016) apresentaram valor de resistência ao cisalhamento para a linha de cola de juntas de Pinus sp. de 8,99 MPa. Madeiras de pinus tendem a apresentar menor densidade que madeiras de eucalipto. Para madeiras de menor densidade a absorção do adesivo é maior para uma mesma pressão aplicada, resultando em maior resistência na linha de cola (IWAKIRI, 2005).

Para os ensaios a seco, o aumento da porcentagem de CNC no adesivo ocasionou o aumento gradativo da resistência. Assim como o preconizado por Hu et al. (2014), os nanocristais aumentam as ligações e interação madeira-adesivo-madeira e, apesar do aumento da viscosidade, a máxima

Sci. For., Piracicaba, v. 45, n. 113, p. 169-176, mar. 2017
DOI: dx.doi.org/10.18671/scifor.v45n113.17

adição de CNC (8%) resultou em um aumento de 56% quando comparado ao T0. A utilização de CNC como agente de reforço mecânico no preparo de adesivo para madeira é uma forma eficiente de aumentar a resistência mecânica ao cisalhamento na condição seca de juntas coladas.

Iwariki, (2005) ressalta que as interações que ocorrem na região entre duas peças de madeira e o ambiente ali criado, no qual o adesivo realiza as ações de movimento, abrangem vários princípios como agentes promotores da ação particular do adesivo. Assim ao utilizar adesivos do tipo UF-CNC, os nanocristais de celulose atuaram como um agente promotor de colagem a fim de resultar na melhoria e na elevação dos valores das propriedades do adesivo ureia-formaldeído.

Todas as porcentagens adição de CNC ao adesivo ureia-formaldeído garantiram maiores valores de resistência ao cisalhamento, em relação à testemunha, depois dos corpos de provas serem imersos em água por 24 horas. A maior resistência foi observada para a adição de 2% de nanocelulose, à medida que adicionou-se maiores quantidades de CNC, a resistência reduziu, sendo que a adição de 8% (T4) apresentou a menor resistência entre os adesivos que receberam CNC.

Na tabela 2 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira.

Tabela 2. Valores médios de cisalhamento e falha na madeira para juntas coladas de madeira de *Eucalyptus* sp. utilizando adesivo UF-CNC.
Table 2. Mean values of shear strenght and wood failure of bonded joints of *Eucalyptus* sp. using adhesive UF and UF-CNC.

Tratamento	% nanocelulose	Cisalhamento à seco (MPa)	Falha na madeira (%)	Cisalhamento à úmido (MPa)	Falha na madeira (%)
T0	0	5,17 b	46,0 a	4,45 c	38,8 a
T1	2	6,14 ab	47,6 a	8,06 a	35,0 a
T2	4	7,83 a	47,1 a	7,64 a	56,5 a
T3	6	6,97 ab	52,0 a	7,46 ab	46,4 a
T4	8	8,05 a	30,3 a	6,07 b	42,0 a

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Verifica-se que as adições de nanocristais de celulose aumentaram a resistência ao cisalhamento tanto nos testes a seco quanto após 24 horas de imersão em água.

Ao comparar a resistência ao cisalhamento da linha de cola dos ensaios à seco e à úmido, verifica-se que a testemunha, assim como os tratamentos com adição de 2 e 8% de nanocelulose obtiveram uma redução dos valores médios da resistência ao cisalhamento após a imersão em água por 24 horas. A redução mais expressiva (24,6%) foi no tratamento com 8% de nanocelulose. Os tratamentos com adição de 2 e 6% de nanocelulose apresentaram um aumento da resistência depois de imersos em água por 24 horas.

Os valores de porcentagem de falha na madeira não variaram de maneira expressiva entre os tratamentos tanto nos ensaios a seco como após 24 horas de imersão em água. Quanto maior os valores de resistência na linha de cola, maior é a porcentagem de falhas na madeira, que é um indicador de boa qualidade da adesão, demonstrando que a coesão do adesivo e a resistência na interface adesivo-madeira são mais altas que a resistência da própria madeira. Já um baixo percentual de falha na madeira indica que a ruptura ocorreu com tensões menores que as suportadas pela madeira (ASTM, 2000). De acordo com a norma ASTM D5771-99, as amostras devem apresentar pelo menos 60% de falha na madeira, considerando o uso não estrutural (ASTM, 2000).

Sendo assim a aplicação de CNC como alternativa de agente promotor de reforço mecânico apresenta viabilidade uma vez que esse é um material que apresenta características únicas de biocompatibilidade, transparência, rigidez e não toxicidade.

CONCLUSÕES

A adição de CNC aumentou a viscosidade dos adesivos, contudo não a ponto de interferir negativamente nas ações de movimento do adesivo, uma vez que a resistência ao cisalhamento das juntas coladas aumentou gradativamente com o aumento da adição de nanocelulose ao adesivo ureia-formaldeído, para o ensaio de resistência ao cisalhamento a seco. Apesar de haver uma redução da resistência ao cisalhamento a úmido do tratamento T1 ao T4, todas as adições de CNC proporcionaram aumento da resistência quando comparado com a testemunha T0.

Desse modo, as CNC's se caracterizam como agentes eficazes de reforço, devido a criação de ligações de hidrogênio entre a interface madeira-adesivo e adesivo-CNC's. E sua aplicação como aditivo é recomendada a fim de melhorar a resistência ao cisalhamento do adesivo ureia-formaldeído, assim como sua resistência à umidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 12466-1:** Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006. 9 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. Philadelphia, 2000. 600 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2339-98:** Annual book of ASTM standards: adhesives: Philadelphia, 1998. 600 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1084-97:** Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives. Philadelphia, 1997, 5 p.

BOA, A. C.; GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

CAO, X.; DING, B.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.90, n.2, p.1075-1080, 2012.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p.220-227, 2013.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; PEJIS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Dordrecht, v.45, n.1, p.1–33, 2010.

GONÇALVES, F. G.; SEGUNDINHO, P. G. A.; SCHAYDER, L. F.; TINTI, V. P.; SANTIAGO, S. B. Avaliação da resistência ao cisalhamento da madeira de *Pinus* sp. coladas em temperatura ambiente. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 7, n. 1, p. 42-50, 2016.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

HU, K.; KULKARNI, D. D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V. V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p. 1934-1972, 2014.

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 247 p.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438- 5466, 2011.

SELLERS, T. **Adhesives in wood industry**. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. Handbook of adhesive technology. New York: Marcel Dekker, p. 599-614, 1994.

SILVA, D. J.; D´ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose: cellulose whisker. **O Papel**, São Paulo, v. 70, n.7, p. 34-52, 2009.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v.20, n.4, p.264-268, 2010.

Recebido em 08/03/2016
Aceito para publicação em 11/10/2006